

(9) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



(f) Int. Cl.⁷: **C 09 K 19/20** C 09 K 19/42

C 09 K 19/42 G 02 F 1/137 G 09 F 9/35



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

② Aktenzeichen:

② Anmeldetag:

(43) Offenlegungstag:

101 52 831.0 25. 10. 2001 25. 7. 2002)

66 Innere Priorität:

100 58 471. 3 24. 11

24. 11. 2000

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

② Erfinder:

Heckmeier, Michael, Dr., 64625 Bensheim, DE; Schuler, Brigitte, 63808 Haibach, DE; Götz, Achim, 64665 Alsbach-Hähnlein, DE; Poetsch, Eike, Dr., 64367 Mühltal, DE; Binder, Werner, 64807 Dieburg, DF

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Silver Flüssigkristallines Medium
- Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I enthält

$$R - H - O - COO - O - F$$

worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

[0002] Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflußt werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdrillt nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("supertwisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdrillt nematische

[0003] Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

[0004] Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d. h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, daß die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdrillt nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. [0005] Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.

[0006] Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt, Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d. h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

- 1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
- 2. Dünnfilm-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

[0007] Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

[0008] Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TTT's aus Verbindungshalbleitern wie z. B. CdSe oder TTT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

[0009] Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, daß je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

[0010] Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

[0011] Der Begriff MFK-Anzeigen umfaßt hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d. h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

[0012] Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z. B. Taschenfernseher) oder für hochinformative Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und in Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKI-

GUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210–288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STRO-MER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Adressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Wei-

terhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, daß auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

[0013] Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand

bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

5

10

40

60

[0014] Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)

[0015] Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

[0016] Bei höher verdrillten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

[0017] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MTK-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen aufweisen.

[0018] Für einige Anwendungen wäre es insbesondere wünschenswert, die Viskosität bei tiefen Temperaturen weiter zu senken. Dadurch werden noch schnellere Schaltzeiten erreicht.

[0019] Es wurde nun gefunden, daß die oben beschriebenen Aufgaben gelöst werden können, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

[0020] Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I enthält.

$$R - H - O - COO - O - F - I$$

$$R - H - O - COO - O - F - I$$

$$R - H - O - COO - O - F - I$$

$$R - O - COO - O - F - I$$

$$R - O - O - F - I$$

$$R - O - O - O - O - I$$

worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CH=CII-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, bedeutet.

[0021] Die Verbindungen der Formel I bewirken in den erfindungsgemäßen Medien eine Verringerung der Schwellenspannung bei gleichzeitiger Optimierung des Tieftemperaturverhaltens.

[0022] Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. Diese Verbindungen können als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

[0023] Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil. Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

[0024] Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

[0025] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes. So übertreffen die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

[0026] Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur, hohem $\Delta\epsilon$ und gleichzeitig niedriger Visokosität konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Bisher bekannte Mischungen weisen zwar vergleichbar hohe Werte für den Klärpunkt und für $\Delta\epsilon$ sowie eine günstige Doppelbrechung auf, besitzen aber immer noch nicht ausreichend niedrige Werte für die Rotationsviskosität γ_1 .

[0027] Andere Mischungs-Systeme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte von Δε, weisen jedoch nur Klärpunkte in der Gegend von 60°C auf.

[0028] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -20° C und bevorzugt bis -30° C, besonders bevorzugt bis -40° C, Klärpunkte oberhalb 80° , vorzugsweise oberhalb 85° , besonders bevorzugt oberhalb 90° C, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 5$, vorzugsweise ≥ 7 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MKF-Anzeigen erzielt wer-

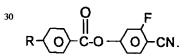
den können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb 2,0 V, vorzugsweise unterhalb 1,8 V, besonders bevorzugt < 1,6 V.

[0029] Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z. B. oberhalb 110°) bei höheren Schwellenspannung oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem As und somit geringeren Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C. H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2–4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575–1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z. B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

[0030] Die Rotationsviskosität γ_1 bei 20°C ist vorzugsweise < 150 mPa·s, besonders bevorzugt < 130 mPa·s. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90°, insbesondere mindestens 100°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20° bis +80°.

[0031] Messungen des "Capacity Holdingratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formel I Cyanophenylcyclohexane der Formel

oder Ester der Formel



[0032] Außerdem hat sich gezeigt, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I einen höheren Klärpunkt und höheres As aufweisen als analoge Mischungen enthaltend Cyanophenylcyclohexane der o. g. Formel. Im Vergleich zu den letztgenannten Mischungen weisen die erfindungsgemäßen Mischungen außerdem ein kleineres Δn auf, was für viele Anwendungen vorteilhaft ist.

[0033] Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

40 [0034] Der Anteil der Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch der erfindungsgemäßen Medien ist vorzugsweise 2–55%, vorzugsweise 3–35% und besonders bevorzugt 5–15%.

[0035] Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XII und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

45 [0036] Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben: Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VII:

50

55

60

$$R^0$$
 H O X^0 II

$$R^{0} \longrightarrow H \longrightarrow C_{2}H_{4} \longrightarrow O \longrightarrow Q^{2} \longrightarrow Q^{2}$$

$$R^{0} - \left\{ \begin{array}{c} H \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma} = \left\{ \begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array} \right\}_{\Gamma}$$

Ш

IV

VII

$$R^0 \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow C_2H$$

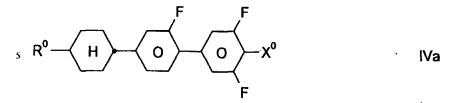
$$R^{0} - \left\langle O \right\rangle - \left\langle O \right\rangle - Z^{1} - \left\langle O \right\rangle - X^{0}$$

$$Y^{1} - \left\langle O \right\rangle - \left\langle$$

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben R⁰ n-Alkyl, Alkoxy, Fluoralkyl, Alkenyl oder Oxaalkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen, Z¹ CF₂O, C₂F₄ oder eine Einfachbindung, Z² CF₂O, C₂F₄ oder C₂H₄, X° F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander H oder F, und

r 0, oder 1.

[0037] Die Verbindungen der Formel IV sind vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe



$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow X^0$$
 IVb

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow X^0$$
 IVc

$$R^0 \longrightarrow H$$
 $O \longrightarrow K^0$ V^0

$$R^{0} \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow K$$

$$F \longrightarrow F$$

$$F \longrightarrow F$$

$$Ve$$

$$R^{0} \longrightarrow H \longrightarrow CF_{2}O \longrightarrow K^{0}$$

$$F \longrightarrow F$$

$$Vf$$

$$R^{0} \xrightarrow{H} \xrightarrow{C} CF_{2}O \xrightarrow{O} X^{0} \qquad IVg$$

$$R^{0} \xrightarrow{H} \xrightarrow{O} CF_{2}O \xrightarrow{O} X^{0} \qquad IVh$$

$$R^{0} \xrightarrow{H} \xrightarrow{O} CF_{2}O \xrightarrow{O} X^{0} \qquad IVi$$

$$R^{0} \xrightarrow{H} \xrightarrow{F} C_{2}F_{4} \xrightarrow{O} X^{0} \qquad IVk$$

$$R^{0} \xrightarrow{H} \xrightarrow{F} C_{2}F_{4} \xrightarrow{O} X^{0} \qquad IVh$$

$$R^0 - H - O - C_2F_4 - O - X^0$$
 IVn

worin R^0 und X^0 die in Formel II angegebene Bedeutung haben, R^0 besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C- Λ tomen 60 oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und X⁰ bevorzugt OCF₃ oder F, besonders bevorzugt F bedeuten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IVa und IVf;
[0038] Die Verbindungen der Formel VI sind vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe

$$_{5}$$
 R^{0} H $CF_{2}O$ O F VIa

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow CF_2O \longrightarrow C \longrightarrow VIb$$

$$R^{0} \longrightarrow H \longrightarrow CF_{2}O \longrightarrow CF_{2}O \longrightarrow F$$
Vic

40
 R^0 H C_2F_4 O X^0 Vie

$$R^{0} \longrightarrow H \longrightarrow C_{2}H_{4} \longrightarrow C_{2}H_{4} \longrightarrow VIf$$

$$R^0 - H - C_2H - O - X^0$$
 Vig

60 worin R⁰ und X⁰ die in Formei II angegebene Bedeutung haben, R⁰ besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und X⁰ bevorzugt OCF₃ oder F, besonders bevorzugt F bedeuten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel VIa, VIb und VIc;
[0039] Die Verbindungen der Formel VII sind vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe

$$R^0 \longrightarrow O \longrightarrow CF_2O \longrightarrow F$$

VIIa

$$R^0 - O - O - CF_2O - O - X^0$$

$$R^0 \longrightarrow 0 \longrightarrow CF_2O \longrightarrow F$$

$$R^0 - O - CF_2O - O - X^0$$

$$R^0 - O - O - C_2F_4 - O - X^0$$

$${}_{5} R^{0} - O - O - C_{2}F_{4} - O - X^{0}$$
 VIIIf

$$R^{0} \longrightarrow C_{2}F_{4} \longrightarrow C_{2}$$
VIIIh

worin R^0 und X^0 die in Formel II angegebene Bedeutung haben, R^0 besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und X^0 bevorzugt OCF3 oder F, besonders bevorzugt F bedeuten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel VIIa und VIIb;

[0040] Die Verbindungen der Formel II sind vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

$$R^{0} \longrightarrow H \longrightarrow D \longrightarrow X^{0}$$
IIa

worin R⁰ und X⁰ die in Formel II angegebene Bedeutung haben, R⁰ besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und X⁰ besonders bevorzugt F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂ bedeuten; [0041] Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

65

55

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow X^0$$
 VIII

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow O \longrightarrow X^0 \qquad IX$$

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow X^0$$
 X

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow H \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow XII$$

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow H \longrightarrow X^{0}$$
 XIII

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow H \longrightarrow Q^2 X^0 XIV$$

worin R^0 , X^0 , Y^1 und Y^2 die in Formel I angegeben Bedeutung haben, Y^3 H oder F und X^0 vorzugsweise F, Cl, CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$ ist, und X^0 zusätzlich auch Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen bedeuten kann.

[0042] Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

$$R^0 - O - O - X^0$$
 XV

$$R^0 \longrightarrow O \longrightarrow CH_2CH_2 \longrightarrow V^1$$
 XVI

5

$$R^0 \longrightarrow O \longrightarrow CH_2CH_2 \longrightarrow O \longrightarrow XVII$$

$$R^0 \longrightarrow O \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow O \longrightarrow X^0$$
 (X° = F oder CI) XVIII

worin R⁰ und X⁰ die in Formel II angegebene Bedeutung haben, X⁰ zusätzlich auch Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen bedeuten kann, und die 1,4-Phenylenringe durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können. Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylenringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.

[0043] Besonders bevorzugt sind die Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe

$$R^0 \longrightarrow 0 \longrightarrow 0 \longrightarrow XVa$$

$$R^0 \longrightarrow 0 \longrightarrow 0 \longrightarrow X^0$$
 XVb

45
$$R^0 \longrightarrow 0 \longrightarrow 0 \longrightarrow X^0$$
 XVc

$$R^0 \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4$$
 XVIIIa

worin R⁰ und X⁰ die in Formel XV und XVIII angegebene Bedeutung haben, L H oder F, vorzugsweise F, R⁰ besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen, und X⁰ in Formel XVa, XVb und XVIIIa vorzugsweise F oder Cl, in Formel XVc und XVd vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, bedeutet.

[0044] Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

$$R^0 - H - COO - O - X^0$$
 XIX

$$R^{0} \xrightarrow{H} COO \xrightarrow{O} X XX$$
15

worin R⁰, Y¹, Y², X⁰ und r die in Formel II angegebene Bedeutung besitzen, X eine der für X⁰ angegebenen Bedeutungen besitzt oder CN bedeutet, und L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

[0045] Besonders bevorzugt sind die Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow COO \longrightarrow CO \longrightarrow X^0$$
 XIXa

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow COO \longrightarrow COO \longrightarrow XXa$$
 XXa 35

$$R^0$$
 COO COO XXb

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow COO \longrightarrow CN$$
 XXc 50

$$R^0 \longrightarrow H \longrightarrow COO \longrightarrow COO \longrightarrow X^0$$
 XXd

worin R⁰ und X⁰ die in Formel XIX und XX angegebene Bedeutung haben, R⁰ besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen, und X⁰ besonders bevorzugt F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂, insbesondere F, in Formel XXd insbesondere OCF₃, bedeuten.

[0046] Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

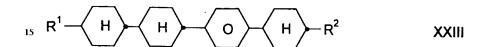
20

30

40



 $R^1 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow R^2$ XXII



 $R^1 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow H \longrightarrow R^2$ XXIV

25 worin R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und L H oder F bedeuten.

[0047] In den Verbindungen der Formel XXII, XXIII und XXIV bedeuten R¹ und R² vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen.

[0048] Besonders bevorzugt sind die Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

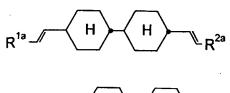
35

45

50

55

60



XXIa

5

$$R^{1a}$$
 H H R^{2a}

XXIb

10

$$R^{1a}$$
 R^{2a}

XXIc

15

XXId

20

25

30

35

XXIe

alkyl
$$\longrightarrow$$
 H \longrightarrow $(O)_s$ -alkyl

XXIf

XXIIa

40

XXIIIa

45

XXIVa

50

55

worin R^{1a} und R^{2a} jeweils unabhängig voneinander H, CH_3 , C_2H_5 oder n- C_3H_7 , alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen, s 0 oder 1 und L H oder F bedeuten.

$$-\sqrt{O}$$
 X^{0}

ist vorzugsweise

60

- R⁰ ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen;

20

25

30

Das Medium enthält Verbindungen ausgewählt aus den Formeln II, III, IV, V, VI, VII, XIX, XX, XXII, XXII, XIII und XXIV;

- Das Medium enthält eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln VIa, VIb, VIc, VIIa und IVf;

- Das Gewichtsverhältnis I: (II + III + IV + V + VI + VII) ist vorzugsweise 1: 10 bis 10: 1;

Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XIII und XIX bis XXIV;

- Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 2 bis 55 Gew.-%, insbesondere 3 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%;

- Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis VII zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-%;

- Der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VII und XIX bis XXIV im Gesamtgemisch beträgt 30 bis 95 Gew.-%:

- Der Anteil an Verbindungen der Formel XIX beträgt im Gesamtgemisch weniger als 28%.

[0049] Es wurde gefunden, daß bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formel I im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel II, III, IV, V, VI und/oder VII zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schwellenspannung und zu niedrigen Werten für die Doppelbrechung führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Bevorzugt sind insbesondere Mischungen, die neben ein oder mehrerer Verbindungen der Formel IV enthalten, insbesondere Verbindungen der Formel IVa, worin X⁰ F oder OCF₃ bedeutet. Die Verbindungen der Formeln I bis VII sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

[0050] Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

[0051] Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2–7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Hexenyl, 3E-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 42-Hexenyl, 42-Hexenyl, 42-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

[0052] Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigen Fluor, d. h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

[0053] Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel CnH_{2n+1} -O- $(CH_2)_m$, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n=1 und m 1 bis 6.

[0054] Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R⁰ und X⁰ können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k₃₃ (bend) und k₁₁ (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k₃₃/k₁₁ im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

[0055] Eine -CH₂CH₂-Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von k₃₃/k₁₁, im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k₃₃/k₁₁ ermöglichen z. B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

[0056] Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV + V + VI + VI hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III, IV, V, VI und/oder VII und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

[0057] Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XXIV in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht

kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis XXIV ist.

[0058] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis VII (vorzugsweise II, III und/oder IV, insbesondere IVa), worin X⁰ F, OCF₃, OCHF₂, F, OCH=CF₂, OCF = CF₂ oder OCF₂-CF₂H bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften. Insbesondere Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I und der Formel IVa zeichnen sich durch ihre niedrigen Schwellenspannungen aus.

[0059] Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

[0060] Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

[0061] Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

[0062] Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0–15% pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

[0063] In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 und L^2 :

 \mathbb{R}^2

1 2

Code für R1.

| R ² , L ¹ , L ² | K. | K² | Lı | L2 | 30 |
|--|--|-------------------------------------|----|----|----|
| Nm | C _n H _{2n+1} | C _m H _{2m+1} | Н | Н | |
| NOm | C_nH_{2n+1} | OC_mH_{2m+1} | Н | Н | |
| NO.m | OC_nH_{2n+1} | C _m H _{2m+1} | Н | Н | 35 |
| N | C_nH_{2n+1} | CN | Н | Н | |
| NN.F | C_nH_{2n+1} | CN | Ĥ | F | 40 |
| NF | C _n H _{2n+1} | F | Н | Н | |
| NOF | OC _n H _{2n+1} | F | Н | Н | |
| NCI | C_nH_{2n+1} | CI | Н | Н | 45 |
| NF.F | C_nH_{2n+1} | F | Н | F | |
| NF.F.F | C_nH_{2n+1} | F | F | F | 50 |
| NCF ₃ | C_nH_{2n+1} | CF₃ | н | н | |
| NOCF ₃ | C_nH_{2n+1} | OCF ₃ | Н | Н | |
| NOCF ₂ | C_nH_{2n+1} | OCHF₂ | Н | Н | 55 |
| NS | C _n H _{2n+1} | NCS | Н | Н | |
| RVsN | C _r H _{2r+1} -CH=CH-C _s H _{2s} - | CN | Н | Н | 60 |
| REsN | C _r H _{2r+1} -O-C _S H _{2s} - | CN | Н | Н | |
| NAm | C _n H _{2n+1} | COOC _m H _{2m+1} | Н | Н | |
| NOCCF ₂ .F.F | C_nH_{2n+1} | OCH ₂ CF ₂ H | F | F | 65 |

[0064] Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle Λ

⁵
$$R^1 \longrightarrow O \longrightarrow C$$
 R^2

 R^1 H O R^2 L^2

10 BCH

R¹ H H R²

 R^1 H C_2H_4 C_2 R^2

 $R^{1} - \left(\begin{array}{c} L^{1} \\ H \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right) = R^{2}$

PCH

HP

CCP

ECCP

 R^{1} H O O H R^{2} CCPC

2

 $R^{1} \longrightarrow O \longrightarrow COO \longrightarrow O \longrightarrow R^{2}$

ME

 R^1 \leftarrow COO \leftarrow COO

45

50

55

60

Tabelle B

5

65

[0065] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Darin werden folgende Abkürzungen verwendet:

Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Klp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen [°C] dar. V_{10,0,20} bezeichnet die Spannung [V] für 10% Transmission bei 0° Blickwinkel (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche) und 20°C. ton bezeichnet die Einschaltzeit und toff die Ausschaltzeit [ms] bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2-fachen Wert von V10. An bezeichnet die optische Anisotropie und no den Brechungsindex bei 589 nm. $\Delta \epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie bei 1 kHz ($\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, wobei ϵ_{\parallel} die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). γ_{l} bedeutet die Rotationsviskosität [mPa·sec]. Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d. h. bei einem d·Δn-Wert von 0,5) bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Alle oben genannten Daten wurden bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

[0066] Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1

[0067] Ein flüssigkristallines Medium enthaltend

| 5 | CCP-2F.F.F | 8.00% |
|----|-------------|--------|
| | CCP-3F.F.F | 10.00% |
| | CCP-20CF3.F | 6.00% |
| | CCP-40CF3 | 3.00% |
| | CCP-30CF3 | 8.00% |
| 10 | CGU-2-F | 11.00% |
| | CGU-3-F | 11.00% |
| | CGU-5-F | 5.00% |
| | CCZU-2-F | 5.00% |
| | CCZU-3-F | 15.00% |
| 15 | CCZU-5-F | 5.00% |
| | CUZG-3-F | 10.00% |
| | CC-3-V1 | 3.00% |
| | | |

Klp.: +72.5 S-N-Übergang: -30 Δ n: +0,0902 $V_{10,0,20}$: 1,04 γ_1 : 166

weist eine niedrige Schwellenspannung und günstiges Tieftemperaturverhalten auf.

Beispiel 2

| | [0068] Ein flüssigkris | stallines Medium enthaltend |
|----|------------------------|-----------------------------|
| 30 | | |
| | PCH-5F | 8.50% |
| | PCH-6 | 6.80% |
| | PCH-7 | 5.10% |
| | CCP-20CF3 | 6.80% |
| 35 | CCP-30CF3 | 10.20% |
| | CCP-40CF3 | 6.00% |
| | CCP-50CF3 | 9.30% |
| | BCH-3F.F | 10.30% |
| | BCH-SF.F | 8.50% |
| 40 | ECCP-30CF3 | 4.20% |
| | ECCP-50CF3 | 4.20% |
| | CBC-33F | 1.70% |
| | CBC-53F | 1.70% |
| | CBC-55F | 1.70% |
| 45 | CUZG-3 | 15.00% |
| | Klp.: +87 | |
| | S-N-Übergang: | |
| | Δn: +0,0917 | |
| 50 | Δε +6,40 | |

Beispiel 3

[0069] Ein flüssigkristallines Medium enthaltend

| | ME2 N.F | 4.00% |
|----|---------|--------|
| | ME3 N.F | 4.00% |
| | ME5N.F | 15.00% |
| 60 | ME7N.F | 14.00% |
| | HP-3N.F | 2.00% |
| | HP-4N,F | 5.00% |
| | HP-SN.F | 5.00% |
| | PCH-301 | 3.00% |
| 65 | CCH-303 | 6.00% |
| | CCH-501 | 13.00% |
| | CCPC-33 | 5.00% |

| CCPC-34 CCPC-35 | 6.00% 6.00% | | |
|--|----------------------------------|------------|-----|
| CUZG-3 | 12.00% | | |
| | | Beispiel 4 | 5 |
| [0070] Ein flüssigkt | ristallines Medium enthalte | nd | _ |
| FET-3F.F \ | 13.00% | | |
| FET-5F.F | 11.00% | | 10 |
| GGP-3-Cl> 1/2 e | 8.00% | | 10 |
| GGP-5-Clv | 14.00% | | |
| CUZG-2-F | 12.00% | | |
| CUZG-3-F' | 11.00% | | |
| PGIGI-3-F | Ta 4.00% | | 15 |
| GGP-5-3 | 10.00% | | |
| CBC-33 | , 5.00% | | |
| VI | 6 | | |
| Klp.: 85.5 | | | 20 |
| Δn: 0.1952 | | | |
| Δε: +11.2 | | | |
| V ₁₀ : 1.43 γ ₁ : 382 | | | |
| γ1. 362 | | | o.c |
| | | | 25 |
| | | Beispiel 5 | |
| [0071] Fin flüssicke | istallines Medium enthalte | nd. | |
| [vvv1] Dill Hussigki | istainines ivietituii elitiialte | ш | 20 |
| CCH-34 | 5.00% | | 30 |
| CCP-2F.F.F | 11.00% | | |
| CCP-3F.F.F | 11.00% | | |
| CCP-20CF3.F | 10.00% | | |
| CCP-30CF3 | 8.00% | | 35 |
| CCP-40CF3 | 5.00% | | |
| CGU-2-F CGU-3-F | 9.00% | | |
| CGU-5-F CGU-5-F | 9.00% 4.00% | | |
| CPZG-2-OT | 2.00% | | 40 |
| CPZG-3-OT | 4.00% | | 40 |
| CUZG-2-F | 9.00% | | |
| CUZG-3-F | 11.00% | | |
| CBC-33 | 2.00% | | |
| VI 71 0 | | | 45 |
| Klp.: 71,0 Δn: 0,0910 | | | |
| V ₁₀ : 1,04 | | | |
| γ ₁ : 158 | | | |
| ,, | | | 50 |
| | | Beispiel 6 | |
| | | Beispiel 0 | |
| [0072] Ein flüssigkris | stallines Medium enthalter | d ·· | |
| CC-3-V1 | 1.50% | | 55 |
| CCP-2F.F.F | 10.00% | | |
| CCP-3F.F.F | 11.00% | | |
| CCP-20CF3.F | 7.00% | | |
| CCP-40CF3 | 8.00% | | 60 |
| CCP-40CF3 | 8.00% | | |
| CGU-2-F | 10.00% | | |
| CGU-3-F | 10.00% | | |
| CGU-5-F | 3.00% | | |
| CCZU-3-F CUZG-2-F | 9.00% | | 65 |
| CUZG-3-F | 10.00% 11.00% | | |
| 5050 51 | 11.(A)7/0 | | |

CBC-33

1.50%

Klp.: 71,5 Δn: 0,0913 V₁₀: 1,03 γ₁: 166

Beispiel 7

10 [0073] Ein flüssigkristallines Medium enthaltend

| | BCH-32 | 3.00% |
|----|-------------|--------|
| | CCP-2F.F.F | 11.00% |
| | CCP-3F.F.F | 11.00% |
| 15 | CCP-20CF3.F | 3.00% |
| | BCH-3F.F.F | 3.00% |
| | CCP-30CF3 | 8.00% |
| | CCP-40CF3 | 5.00% |
| | CGU-2-F | 9.00% |
| 20 | CGU-3-F | 9.00% |
| | CCZU-2-F | 3.00% |
| | CCZU-3-F | 12.00% |
| | CUZG-2-F | 11.00% |
| | CUZG-3-F | 12.00% |
| 25 | | |

Beispiel 8

[0074] Ein flüssigkristallines Medium enthaltend

CH-3F.F 10.79% BCH-SF.F 9.00% ECCP-30CF3 4.50% ECCP-50CF3 4.50% CBC-33F 1.80% CBC-53F 1.80% CBC-55F 1.80% PCH-6F 7.20% PCH-7F 5.40% CCP-20CF3 7.20% CCP-30CF3 10.79% CCP-40CF3 6.30% CCP-50CF3 9.89% PCH-5F 9.00% CUZG-5-F 10.05%

Klp.: 90,3 Δn: 0,0976 Δε: +6,4

50

Beispiel 9

[0075] Ein flüssigkristallines Medium enthaltend

| 55 | | |
|----|------------|--------|
| | BCH-3F.F | 10.82% |
| | BCH-5F.F | 9.02% |
| | ECCP-30CF3 | 4.51% |
| | ECCP-50CF3 | 4.51% |
| 60 | CBC-33F | 1.80% |
| | CBC-53F | 1.80% |
| | CBC-55F | 1.80% |
| | PCH-6F | 7.22% |
| | PCH-7F | 5.41% |
| 65 | CCP-20CF3 | 7.22% |
| | CCP-30CF3 | 10.82% |
| | CCP-40CF3 | 6.31% |

| CCP-50CF3 PCH-5F CUZG-2-F | 9.92% 9.02% 9.80% | | |
|------------------------------------|----------------------------|-------------|----|
| Klp.: 86,6 γ ₁ : 132 | | | 5 |
| | | Beispiel 10 | |
| [0076] Ein flüssigk | ristallines Medium enthalt | end | 10 |
| BCH-3F.F BCH-SF.F | 10.79% 8.99% | | |
| ECCP-30CF3 | 6.99% 4.50% | | |
| ECCP-50CF3 | 4.50% | | 15 |
| CBC-33F | 1.80% | | |
| CBC-53F | 1.80% | | |
| CBC-55F | 1.80% | | |
| PCH-6F PCH-7F | 7.19% | | |
| CCP-20CF3 | 5.40% 7.19% | | 20 |
| CCP-30CF3 | 10.79% | | |
| CCP-40CF3 | 6.29% | | |
| CCP-50CF3 | 9.89% | | |
| PCH-5F | 8.99% | | 25 |
| CUZG-2-F | 10.08% | | |
| Klp.: 86,7 | | | |
| Δn: 0,0966 | | | |
| Δε: +6,4 | | | 30 |
| | | | |
| | | Beispiel 11 | |
| | | _ | |
| [0077] Ein flüssigkr | istallines Medium enthalte | nd | 35 |
| DOTE STE | 5.00× | | |
| PCH-5F PCH-6F | 5.00% | | |
| PCH-7F | 13.00% 7.00% | | |
| CCP-20CF3 | 10.00% | | 40 |
| CCP-30CF3 | 11.00% | | 40 |
| CCP-40CF3 | 10.00% | | |
| CCP-50CF3 | 12.00% | | |
| BCH-3F.F | 12.00% | | |
| BCH-5F.F | 12.00% | | 45 |
| CUZG-3-F | 8.00% | | |
| Klp.: 73,0 | | | |
| Δn: 0,0924 | | | |
| | | | 50 |
| | | Beispiel 12 | |
| F00007 771 7 | | _ | |
| [0078] Ein flüssigkri | stallines Medium enthalte | nd ·· | |
| PCH-5F | 2.010 | | 55 |
| CCP-20CF ₂ .F.F | 3.21% 17.07% | | |
| CCP-30CF ₂ .F.F | 16.03% | | |
| CCP-50CF ₂ .F.F | 17.07% | | |
| CUP-2F.F | 5.37% | | 60 |
| CUP-3F.F | 5.37% | | w |
| CBC-33F | | | |
| | 5.37% | | |
| CBC-53F | 5.37% | | |
| CBC-53F CBC-55F | 5.37% 5.29% | | |
| CBC-53F | 5.37% | | 65 |
| CBC-53F CBC-55F | 5.37% 5.29% | | 65 |

Beispiel 13

[0079] Ein flüssigkristallines Medium enthaltend

| 5 | BCH-3F.F | 10.81% |
|----|------------|--------|
| | BGH-SF.F | 9.02% |
| | ECCP-30CF3 | 4.51% |
| | ECCP-50CF3 | 4.51% |
| | CBC-33F | 1.80% |
| 10 | CBC-53F | 1.80% |
| | CBC-55F | 1.80% |
| | PCH-6F | 7.21% |
| | PCH-7F | 5.41% |
| | CCP-20CF3 | 7.21% |
| 15 | CCP-30CF3 | 10.81% |
| | CCP-40GF3 | 6.31% |
| | CCP-50CF3 | 9.91% |
| | PCH-5F | 9.01% |
| | CUZG-3-F | 9.88% |
| 20 | | 7.0070 |

Klp.: 89,2 γ₁: 135

25

30

35

40

45

50

55

Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I enthält

R - H - O - COO - O - F

worin R eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, bedeutet.

2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II, III, IV, V, VI und VII enthält:

$$R^0$$
 H O X^0

$$R^{0} \longrightarrow H \longrightarrow C_{2}H_{4} \longrightarrow O \longrightarrow X^{0}$$

65

$$R^{0} = \left(\begin{array}{c} H \\ \end{array}\right)_{\Gamma} \left(\begin{array}{c} Y^{1} \\ O \\ \end{array}\right)_{\Gamma} Z^{1} = \left(\begin{array}{c} O \\ \end{array}\right)_{\Gamma} X^{0} \qquad IV \qquad s$$

$$R^{0}$$
 H $C_{2}H_{4}$ H O X^{0} V

$$R^{0} \xrightarrow{H} Z^{2} \xrightarrow{O} X^{0} \qquad VI$$

$$R^{0} - \underbrace{O}_{Y^{2}} \underbrace{V^{1}}_{Y^{2}} \underbrace{O}_{Y^{2}} \underbrace{VII}_{35}$$

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben R⁰ n-Alkyl, Alkoxy, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen, Z¹ CF₂O, C₂F₄ oder eine Einfachbindung,

Z Cr₂O, C₂F₄ oder C₂H₄, Z² Cr₂O, C₂F₄ oder C₂H₄, X⁰ F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander H oder F, und

r 0 oder 1.

3. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe enthält:

50

55

40

45

60

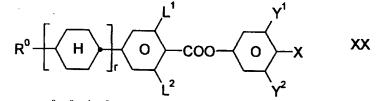
$$R^0 - H - H - Q - X^0$$
 Ila

$$R^0$$
 H O X^0 IIb

$$R^0 - H - O - X^0$$
 IVa

worin R⁰, X⁰, Y¹ und Y² die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.
4. Medium nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe enthält:

$$R^0 - H - COO - O XIX$$



worin R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 und r die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben, L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten, und X eine der für X^0 angegebenen Bedeutungen besitzt oder CN bedeutet. 5. Medium nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe enthält:

0

worin \mathbb{R}^1 und \mathbb{R}^2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und L H oder F bedeuten.

6. Medium nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 2 bis 55 Gew.-% beträgt.

7. Medium nach Anspruch 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis VII zusammen im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-% beträgt.

8. Medium nach Anspruch 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VII, und XIX bis XXIV im Gesamtgemisch 30 bis 95 Gew.-% beträgt.

35

40

45

50

55

60

65

9. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 1 bis 8 für elektrooptische Zwecke.

10. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 bis 8.